

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07302593 A**

(43) Date of publication of application: **14.11.95**

(51) Int. Cl

**H01M 4/58**

**H01M 4/02**

(21) Application number: **06119622**

(22) Date of filing: **09.05.94**

(71) Applicant:

**ASAHI ORGANIC CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor:

**KAI ISAO  
OSADA MITSUNAO**

**(54) CARBON PARTICLE AND NEGATIVE  
ELECTRODE FOR NONAQUEOUS SECONDARY  
BATTERY USING THIS CARBON PARTICLE**

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a carbon particle suitable for a negative electrode for a nonaqueous secondary battery with high electric capacity and high safety and provide a negative electrode for the nonaqueous secondary battery with low overvoltage using this carbon particle.

**CONSTITUTION:** The surface of a meso-phase pitch spherule is covered with an oxygen-containing organic material, then heat treatment is conducted to obtain a carbon particle having a mean particle size of  $60\mu\text{m}$  or less, a layer spacing ( $d_{002}$ ) of 0.370-0.350nm, a crystallite

thickness ( $L_c$ ) in the direction of (c) axis of 0.8-10nm, and a true specific gravity of 1.7-2.1 suitable for a negative electrode for a nonaqueous secondary battery. The carbon particle is used in the negative electrode for the nonaqueous secondary battery.

**COPYRIGHT:** (C)1995,JPO

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-302593

(43)公開日 平成7年(1995)11月14日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

H 0 1 M 4/58  
4/02

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D

審査請求 未請求 請求項の数3 FD (全6頁)

(21)出願番号

特願平6-119622

(22)出願日

平成6年(1994)5月9日

(71)出願人 000117102

旭有機材工業株式会社

宮崎県延岡市中の瀬町2丁目5955番地

(72)発明者 甲斐 黒

愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番  
地の4 旭有機材工業株式会社愛知工場内

(72)発明者 長田 光巨

愛知県丹羽郡扶桑町大字南山名字新津26番  
地の4 旭有機材工業株式会社愛知工場内

(74)代理人 弁理士 田辺 敏郎

(54)【発明の名称】 カーボン粒子及びこれを用いた非水系二次電池用負極

(57)【要約】

【目的】 高い電気容量を有しあつ安全性に優れた非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子、及びこのカーボン粒子を用いた過電圧が小さい非水系二次電池用負極を提供する。

【構成】 メソフェーズピッチ小球体の表面に含酸素有機物等を被着させ、熱処理し平均粒子径が $60\text{ }\mu\text{m}$ 以下、炭素層間距離( $d_{\text{m}}$ )が $0.370\sim0.350\text{ nm}$ 、C軸方向の結晶子の厚さ( $L_c$ )が $0.8\sim1.0\text{ nm}$ 、真比重が $1.7\sim2.1$ の非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子とする。また、該カーボン粒子を非水系二次電池用負極に用いる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 メソフェーズピッチカーボン小球体の表面に含酸素有機物の熱処理炭素質を有してなることを特徴とするカーボン粒子。

【請求項2】 平均粒子径が $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、炭素層間距離( $d_{\text{aa}}$ )が $0.370\sim0.350\text{ nm}$ 、C軸方向の結晶子の厚さ( $L_c$ )が $0.8\sim1.0\text{ nm}$ 、真比重が $1.7\sim2.1$ の範囲にあることを特徴とする請求項1記載の非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子。

【請求項3】 請求項1、又は請求項2のカーボン粒子を含んでなることを特徴とする非水系二次電池用負極。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カーボン粒子及びこれを用いた非水系二次電池用負極、特に高電気容量を有するリチウムイオン二次電池用負極に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、リチウムイオン二次電池は、小型・軽量の高エネルギー蓄電池であることから携帯用電子機器要電源として注目されている。そして、その電池性能を示すエネルギー密度は、負極活性物質である炭素質材料におけるリチウムイオンのドーピング(吸蔵)度合に依存している。

【0003】 正極活性物質は、一般に $\text{Li}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (Mは遷移金属を主とする1種または2種以上の金属元素、 $0.5 \leq x \leq 2$ ,  $1 \leq y \leq 2$ ,  $2 \leq z \leq 4$ )で示されるものであり、充電時にリチウムイオンを放出し、負極の炭素質材料にドーピング(充電)され、放電時に炭素質材料からリチウムイオンが脱ドーピング(放電)される。電池缶の限られた内容積に、より多くの活性物質を充填することが電池の高容量化につながることから、負極の炭素質材料はより高比重であることが望ましい。またドーピング電気量に対する脱ドーピング電気量の比率、すなわち電流効率が約100%になることが正極のリチウムが充放電以外に消費されずに済むことで望ましく、初回の充電時の電流効率もできるだけ高いことが好ましい。この負極の炭素質材料としては、熱処理された石油ピッチコーカス、石炭ピッチコーカスの粒子が通常使用されているが、各種電子・電気機器の電源用としてはより高容量化を図った電池の出現が待望され、種々の検討がなされている。

【0004】 例えば、メソフェーズピッチ小球体(ピッチ類を熱処理する際に生成する球晶)を $2300\sim3000^{\circ}\text{C}$ で高温熱処理して得られた黒鉛化メソフェーズピッチ小球体を負極活性物質として用いることが提案されている。この黒鉛化メソフェーズピッチ小球体は、ピッチコーカスに比して高い電気容量が得られるものの、リチウムが粒子表面に析出しやすく、リチウムデンドライトショート等電池の安全性に問題があった。

【0005】 また負極成形に必要な球状物を得るには、酸素によりメソフェーズピッチ小球体に対し $800\sim1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理して小球体の表層に被着した粘結物質を燃焼除去するか、 $300\sim500^{\circ}\text{C}$ の低温熱処理による架橋処理、酸素による酸化架橋処理を行うことで該小球体の融着性を抑制するという煩雑な制御が必要であった。また黒鉛化メソフェーズピッチ小球体は、負極としては定電流にて放電開始の瞬間の電圧降下分を表す過電圧がピッチコーカスに比して大きいという欠点があつた。また単純に $800\sim1500^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得られた塊状物の粉碎品は、通常のピッチコーカス並の電気容量しか得られないものであった。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 そこで本発明は、高い電気容量を有しあつ安全性に優れた非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子を提供することを第1の目的とする。そして、本発明の第2の目的は、過電圧が小さい非水系二次電池用負極を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記目的を達成するため鋭意検討した結果、石油タールピッチ、石炭タールピッチから得られる、表層に粘結物質を有しあつ揮発物を残留したグリーンメソフェーズピッチ小球体、好ましくは該小球体を主体とするグラファイト粉末との混合物を含酸素有機物で表面処理した後に、その表面にグラファイト粉末を添加した含酸素有機物で処理した後に、 $800\sim1300^{\circ}\text{C}$ で熱処理して得られる不定形カーボン粒子が、前記課題の達成に極めて有効であることを見い出し、本発明の完成に至った。

【0008】 すなわち本発明は、メソフェーズピッチカーボン小球体の表面に含酸素有機物の熱処理炭素質を有するカーボン粒子(1)である。また他の発明は、平均粒子径が $6.0\text{ }\mu\text{m}$ 以下であり、炭素層間距離( $d_{\text{aa}}$ )が $0.370\sim0.350\text{ nm}$ 、C軸方向の結晶子の厚さ( $L_c$ )が $0.8\sim1.0\text{ nm}$ 、真比重が $1.7\sim2.1$ の範囲にある非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子(1)である。さらに他の発明は、前記カーボン粒子(1又は2)を含んでなる非水系二次電池用負極である。

【0009】 以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられるグリーンメソフェーズピッチ小球体(以下、単に小球体と略称することもある)は、炭素層のラメラ構造(層状構造の一種)を有するものであつて、例えば石油タールピッチ、石炭タールピッチを $300\sim500^{\circ}\text{C}$ にて加熱した際に生成するメソフェーズピッチ小球体を、タールや油等の溶剤中に加え、遠心分離法等で小球体を分離し、必要であれば $250\sim500^{\circ}\text{C}$ で残存する溶剤を揮発除去するとともに部分架橋して製造される。ここで得られる前記小球体は、トルエン不溶分85~98重量%、キノリン可溶分15~5重量%、

揮発分（800℃、7分間にて減少する重量比率）6～14重量%に制御されたもので、その平均粒子径は1～30μm、好ましくは3～15μmのものである。

【0010】本発明で用いられる含酸素有機物は、熱処理後に固定炭素を有する物であれば特に限定されることはなく、この様な含酸素有機物の例としては、フェノール樹脂（ノボラック型、レゾール型、ベンジリックエーテル型）、フラン樹脂、フルフリルアルコール、メラミン樹脂、尿素樹脂、エポキシ樹脂、ポリイミド樹脂、不飽和ポリエスチル樹脂、ポリウレタン樹脂、澱粉、蔗糖、セルロース、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル部分ケン化物、ポリエチレンオキサイド、ポリプロピレンオキサイド等のポリアルキレンオキサイド及びそのアクリレート、メタクリレート誘導体等がある。なかでも、フェノール樹脂、フラン樹脂、フルフリルアルコール、澱粉及び蔗糖は、高い固定炭素を有する点で好ましい。特に好ましいのはフェノール樹脂である。これらは単独で用いても良いし、2種以上組み合わせても良い。かかる含酸素有機物の使用量は、特に限定されないが、一般的にはグリーンメソフェーズ小球体又はこれとグラファイトの混合物に対し、固形分換算で3重量%以上とされる。しかし、被覆処理時や熱処理時の作業性を考慮すると5～50重量%であることが好ましい。このような含酸素有機物は、必要に応じてタールピッチ、粉末コークス等の他の添加物を併用することができる。

【0011】本発明に係るカーボン粒子は、例えば前記グリーンメソフェーズピッチ小球体、又は該小球体を主体とするグラファイト粉末との混合物の表面を含酸素有機物で処理し、水分あるいは溶剤を加熱除去した後、不活性ガス雰囲気下で熱処理を施すことにより、含酸素有機物（特にフェノール樹脂）と小球体表層の粘結物質及び残揮発成分とが融合・分離を繰り返して形成される小球体（球状体）の原形を留めない不定形粒子として製造される。特に、非水系二次電池用負極に適したカーボン粒子を得るには、熱処理温度が800～1300℃、とりわけ900～1200℃であることが好ましい。その理由は、800℃未満では、初期電流効率が著しく低下し好ましくない。また1300℃を越えると、グリーンメソフェーズピッチ小球体単独の熱処理物とほぼ同じ放電電気量となるからである。かかるカーボン粒子の中でも、平均粒子径が60μm以下であり、炭素層間距離（d<sub>002</sub>）が0.370～0.350nm、C軸方向の結晶子の厚さ（Lc）が0.8～1.0nm、真比重が1.7～2.1、特に1.8～2.1の範囲にあるものが好ましく、大きい電気容量を具現することができるとともに、過電圧を小さくすることができる。なお、前記グラファイト粉末は、負極用カーボン粒子の製造において好適に使用され、通常は前述したように小球体と混合して用いるか、含酸素有機物に予め混合して用いられる

が、そのほか含酸素有機物で表面処理された小球体に混合して用いても良い。またその配合量としては、小球体に対して通常0.1重量%以上、好ましくは電池の安全性の観点から5～10重量%である。また、本発明のカーボン粒子の製造に際しては、小球体の表面を含酸素有機物で処理しているため、従来のような小球体表層の粘結物質を除去するための前処理、例えば低温熱処理による架橋処理、酸素による酸化架橋処理等を行って融着性を制御するという煩雑な制御を行う必要がない。

10 【0012】さらに詳細に言えば、このようなカーボン粒子は、前記小球体（好ましくは該小球体を主体とするグラファイト粉末との混合物）、前記含酸素有機物及び必要に応じて加えられる前記タールピッチ等の添加物を攪拌混合可能な混練機、例えば加熱式ニーダー等に投入した後、例えば120～180℃の温度まで攪拌混合処理されたものを熱処理炉に移し、これを酸化を生じにくい雰囲気、例えば窒素、アルゴン等の雰囲気下で、常温から500℃迄は0.05～0.5℃/分の範囲の中から適宜選ばれた昇温速度で加熱処理した後、500℃を越え所定の温度迄は、0.05～1.0℃/分の範囲から適宜選ばれた昇温速度で加熱処理を行うことにより得られる。この際、前記含酸素有機物の内で加熱溶融しがたいものについては、予め水溶液若しくは有機溶剤溶液にして用いることが好ましい。

20 【0013】本発明に係る非水系二次電池用負極は、前記カーボン粒子と、バインダー、例えばカルボキシメチルセルロース、フッ素ゴム、ポリフッ化ビニリデン、ポリビニルピリジン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸塩、EPDMゴム、ジエン系ゴム等との分散液を、例え1～50μmの厚みを有する銅、ステンレス、ニッケルの金属箔、網状体、多孔状体等の集電体の上に塗布し、乾燥し、プレスして得られる。

30 【0014】本発明でいう非水系二次電池にあっては、正極が、リチウムコバルト酸化物として、例えばLi<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（ただし、MはAl, In, Sn, Mn, Fe, Ti, Zr, Ceの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、x, y, zは各々0 < x ≤ 1, 1, 0.5 < y ≤ 1, z ≤ 0.15の数を表す）、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>O<sub>2</sub>（0 < x ≤ 1）、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>Ni<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（0 < x ≤ 1, y + z = 1）、リチウムニッケル酸化物として、例えばLi<sub>x</sub>NiO<sub>2</sub>（0 < x ≤ 1）、Li<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>M<sub>z</sub>O<sub>2</sub>（ただし、MはMn, Ti, Feの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、x, y, zは各々0 < x ≤ 1, 0.1 < y ≤ 0.3の数を表す）、リチウムマンガン酸化物として、例えばLi<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>、Li<sub>x</sub>MnO<sub>2</sub>（0 < x ≤ 1）、Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub>O<sub>4</sub>（0 < x < 2）、Li<sub>x</sub>Co<sub>y</sub>M<sub>z</sub><sub>2</sub>O<sub>4</sub>（0 < x ≤ 0.5）、Li<sub>x</sub>Mn<sub>y</sub><sub>2</sub>M<sub>z</sub>O<sub>4</sub>（ただし、MはNi, Co, Ti, Feの中から選ばれた少なくとも1種の金属を表し、x, yは各々0.5 ≤ x ≤ 2, 0.1 < y ≤ 0.2の数を表す）、電解液は、電解

質が例えば  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ ,  $(\text{CF}_3\text{S}\text{O}_2)_2\text{NLi}$  等のリチウム塩のいずれか 1 種又は 2 種以上を混合したもの、溶媒が例えばプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、ユーブチロタクトン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1, 3-ジオキソラン、スルホラン、メチルスルホラン、アセトニトリル、プロピオニトリル、ギ酸メチル、ギ酸エチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチル、酢酸ヘキシル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸ブチル、プロピオン酸ヘキシル、リン酸トリエチル、リン酸トリエチルヘキシル、リン酸トリラウレル等のいずれか 1 種又は 2 種以上を混合したもの、セパレーターが、ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン微多孔膜の 1 種の単独膜或いはそれらの 1 種又は 2 種以上の貼り合わせ膜、そして負極として炭素質材料を活物質として用いるものをいう。

【0015】本発明の非水系二次電池用負極は、そのまま上述の正極、电解液、セパレーターと用いて、初充電時に正極からのリチウムイオンをドーピングしてもよいし、予めリチウムイオンをリチウム金属、リチウム合金、ヨウ化リチウムと接触させてドーピングしておいてもよい。

#### 【0016】

【実施例】以下実施例、比較例により本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

##### (測定法)

①電流効率(%)は、放電電気量/充電電気量 × 100 で表す。

②負極活物質の放電容量(mAh/g)は、活物質重量当りの放電電気量としてもとめる。

③容量保持率(%)は、1回目の放電容量に対して所定のサイクルでの放電容量比の百分率である。

④C軸方向の炭素網面の積層厚み  $L_c$  (nm)、炭素網面の面間隔  $d_{mm}$  (nm) は、「日本学術振興会法」に準じたX線回折法により算出する。なお、添加したグラファイトのピークを除いて算出する。

⑤真比重は、JIS K 2151 の方法に準じて測定する。

##### ⑥非水系二次電池用負極の作成

実施例及び比較例で得られたカーボン粒子 100 重量部に対して、バインダーとしてカルボキシメチルセルローズ 0.8 重量部と、スチレン-ブタジエンの架橋ゴムラテックス粒子 2.0 重量部とからなる水溶液を 100 重量部加えて分散液とし、これを厚さ 1.8 μm の电解銅箔の片面に塗工し、乾燥し、圧縮プレスする。これを作極とし、ポリエチレン微多孔膜を介してステンレスネット

トに押しつけたリチウムシートを対極とし、1.0 モルの  $\text{LiBF}_4$  のプロピレンカーボネート 25%、エチレンカーボネート 25%、ユーブチロタクトン 50% の容積分率の混合溶媒中で、最大  $1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  の電流密度で充電を開始し、8 時間充電する。対  $\text{Li}/\text{Li}^+$  電位 1.0 mV までドーピング(充電)する。放電は、対  $\text{Li}/\text{Li}^+$  電位 1.0 V まで行い放電容量をもとめ、活物質重量当りの放電電気量として  $\text{mAh/g}$  で表示する。

10 ⑦過電圧(V)は、定電流  $1.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  にて放電開始の瞬間の電圧降下分をもとめる。

【0017】(実施例1) 石炭系グリーンメソフェーズピッチ小球体(平均粒子径  $1.2 \mu\text{m}$ 、トルエン不溶分 9.7 重量%、キノリン可溶分 9 重量%、揮発分 1.1 重量%) 100 重量部と、液状レゾール型フェノール樹脂(固体分) 30 重量部とグラファイト粉末 6 重量部とを、加熱式ニーダーに投入し  $160^\circ\text{C}$  まで混合加熱処理した後、電気炉へ移し窒素雰囲気下で常温から  $500^\circ\text{C}$  までは  $0.2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $500\sim900^\circ\text{C}$  までは  $2^\circ\text{C}/\text{分}$

20 の昇温速度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0018】(実施例2) 石油系グリーンメソフェーズピッチ小球体(平均粒子径  $1.0 \mu\text{m}$ 、トルエン不溶分 9.8 重量%、キノリン可溶分 8 重量%、揮発分 1.0 重量%) 100 重量部と、グラファイト粉末 5 重量部と硬化性を有するノボラック型フェノール樹脂 30 重量部とを、加熱式ニーダーに投入し  $150^\circ\text{C}$  まで混合加熱処理

30 した後、電気炉へ移し窒素雰囲気下で常温から  $500^\circ\text{C}$  までは  $0.2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $500\sim900^\circ\text{C}$  までは  $2^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0019】(実施例3) 石炭系グリーンメソフェーズピッチ小球体(平均粒子径  $1.5 \mu\text{m}$ 、トルエン不溶分 9.7 重量%、キノリン可溶分 9 重量%、揮発分 1.1 重量%) 100 重量部と、液状レゾール型フェノール樹脂(固体分) 1.5 重量部と石炭系ピッチ 30 重量部とを、加熱式ニーダーに投入し  $160^\circ\text{C}$  まで混合加熱処理した後、電気炉へ移し窒素雰囲気下で常温から  $500^\circ\text{C}$  までは  $0.2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $500\sim900^\circ\text{C}$  までは  $2^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $900\sim1200^\circ\text{C}$  までは  $5^\circ\text{C}/\text{分}$  の昇温速度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

40 【0020】(実施例4) 上述した実施例1と同一の石炭系グリーンメソフェーズピッチ小球体 100 重量部と、グラファイト粉末 5 重量部と液状レゾール型フェノ

ール樹脂（固形分）10重量部とを、加熱式ニーダーに投入し160℃まで混合加熱処理した後、電気炉へ移し窒素雰囲気下で常温から500℃までは0.2℃/分、500～900℃までは2℃/分、900～1100℃までは5℃/分の昇温温度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0021】（比較例1）上述した実施例2と同一の石油系グリーンメソフェーズピッチ小球体単独を、電気炉中で窒素雰囲気下で常温から500℃までは0.2℃/分、500～900℃までは2℃/分の昇温温度で熱処理したところ焼結したので、これを粉碎して非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0022】（比較例2）実施例2と同一の石油系グリーンメソフェーズピッチ小球体をキノリンで抽出した後、電気炉中で窒素雰囲気下で常温から1000℃まで0.2℃/分の昇温温度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0023】（比較例3）実施例1と同一のフェノール樹脂で処理した石炭系グリーンメソフェーズピッチ小球体を電気炉中で窒素雰囲気下で常温から500℃までは0.2℃/分、500～750℃までは2℃/分の昇温温度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

(5) 8

\*す。

【0024】（比較例4）フェノール樹脂を単独で窒素雰囲気下において電気炉中常温から500℃まで0.2℃/分、500℃以降は2℃/分で1200℃まで昇温し、更に30分間保持した後、これを粉碎して非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0025】（比較例5）実施例1と同一の組成物を同一の温度条件で熱処理し、900℃から更に1350℃まで2℃/分の昇温温度で熱処理を行って非水系二次電池用負極を作製するためのカーボン粒子を得た。得られたカーボン粒子の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0026】（比較例6）従来技術である石油系ピッチコークス（ニードルコークス）の特性及びこれを用いて作製した負極の評価結果を表1に示す。

【0027】これらの結果については、表1に示す如く、本発明に係る実施例1乃至実施例4にあっては、初回放電容量が比較例6の従来技術である石油系ピッチコークスと比較して、133～196%と極めて大きく、また容量保持率である5サイクル目電流効率は全て100%であり、過電圧も従来例と同等若しくはそれ以下である。但し、熱処理温度が800℃未満では、初期電流効率が著しく低下し好ましくない。また、1300℃を越えると、グリーンメソフェーズピッチ小球体単独の熱処理物とほぼ同じ放電電気量となる。

#### 【0028】

#### 【表1】

\*30

	d <sub>502</sub> (nm)	Lc (nm)	真比重	平均粒子径 (μm)	初回放電容量 (mA·h/g)	初回電流効率 (%)	5サイクル目 電流効率 (%)	過電圧 (V)
実施例1	0.355	1.7	1.8	1.4	383 (196) <sup>注</sup>	70	100	0.03
実施例2	0.356	1.6	1.8	1.1	290 (149)	72	100	0.03
実施例3	0.350	2.0	2.0	1.5	26.0 (133)	76	100	0.04
実施例4	0.352	1.8	1.9	1.8	27.0 (138)	72	100	0.04
比較例1	0.351	2.0	1.8	1.2	19.8 (102)	67	98	0.04
比較例2	0.352	1.9	1.8	1.0	19.8 (102)	67	99	0.08
比較例3	0.346	3.9	1.7	1.2	—	30	—	—
比較例4	0.359	1.6	1.7	1.5	14.0 (72)	59	94	0.05
比較例5	0.349	2.4	2.0	1.4	19.6 (101)	74	100	0.04
比較例6	0.344	5.2	2.1	1.5	19.5 (100)	74	100	0.04

注：従来技術である比較例6の初期放電容量を100としての容量比を示す。

#### 【0029】

【発明の効果】本発明によれば、グリーンメソフェーズピッチ小球体、好ましくは該小球体とカーボン粉末との

※混合物をフェノール樹脂を始めとする含酸素有機物等で表面処理し、不活性ガス雰囲気下で800～1300℃、好ましくは900～1200℃で熱処理を行って得

9

られたカーボン粒子は、比較的高い真比重を有し、負極活性物質として用いた場合、従来技術である石油系ピッチコーカスと比較して 133~196% となる特異的な高 \*

10

\* 放電電気量を発現し、かつ安全性に優れ、更には過電圧が小さい非水系二次電池用負極を提供することができる。